LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS
5 NOV 1913

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Breslau.

Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Markasit, Pyrit und Magnetkies.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Erich Arbeiter
Assistent am mineralogischen Institut.

Donnerstag, den 10. April 1913 vormittag 12 Uhr
in der Aula Leopoldina

Vortrag

über

„Das Vorkommen und die Aufbereitung der Reichensteiner Arsenerze"

und

Promotion.

Breslau 1913
Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Hintze.

Examen rigorosum fand statt am 12. Februar 1913.

549.3
Arim

17&17-E.L.

Meinen lieben Eltern
in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Zu ganz besonderem Dank fühle ich mich Herrn Privatdozenten

Dr. A. Beutell

verpflichtet, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke. Die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben und das außerordentliche Interesse, welches er mir gegenüber bekundete, werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

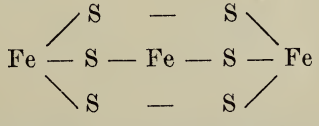
Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Markasit, Pyrit und Magnetkies.

I. Teil: Markasit und Pyrit.

Auf Anregung von Dr. A. Beutell und im Anschluß an seine Arbeiten über Arsenkies und Glanzkobalt habe ich es unternommen, den Markasit und Pyrit in ähnlicher Weise zu behandeln.

Obwohl die beiden Modifikationen des Eisenbisulfids zu den mannigfaltigsten Untersuchungen Anlaß gegeben haben, ist doch verhältnismäßig wenig über ihre Konstitution gearbeitet worden. In der Literatur wird zwar eine Reihe von Konstitutionsformeln aufgeführt, doch entbehren dieselben einer sicheren Grundlage.

Weinschenk[1]) vertrat die Ansicht, daß bei Pyrit eine Verkettung von zwei- und dreiwertigen Eisenatomen vorliege und zwar auf Grund folgenden Versuches: Er erhitzte ein inniges Gemenge von Schwefel, Salmiak und Eisenoxyd in einem Glaskolben langsam bis zur vollständigen Sublimation des Salmiaks. In der erkalteten, mit Wasser übergossenen Masse fand er schwere, messinggelbe Kristalle, die, wie er durch die Analyse feststellte, mit gewöhnlichem S_2 Fe identisch waren. Bei stärkerem Erhitzen des erwähnten Gemenges erhielt er Magnetit, der sich schon bildete, während noch Schwefel im Überschuß vorhanden war. Da es nicht wahrscheinlich sei, daß in einer Schwefelatmosphäre das Eisen von einer niederen zu einer höheren Oxydationsstufe übergehe, und da Magnetit aus demselben Gemenge entstehe, aus dem sich Pyrit bildet, schloß Weinschenk, daß dieser, ebenso wie der Magnetit, aus einem zweiwertigen und zwei dreiwertigen Eisenatomen bestehen müsse und stellte deshalb folgende Formel für den Pyrit auf:



Als Stütze derselben führt er den Versuch Rammelsbergs an, welchem es gelang, Magnetit durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in Pyrit umzuwandeln.

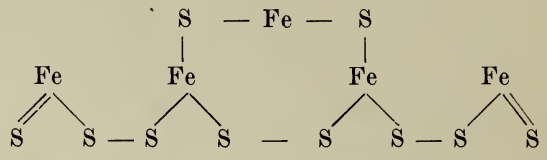
---

[1]) Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 17, 714. — Groth, Zeitschrift für Kristallographie 17, 501.

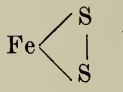
Hier, wie bei den folgenden Formeln spielt die Wertigkeit, die dem Eisen in den beiden Mineralien zukommt, die Hauptrolle.

Auch eine Arbeit von Brown[1]) bewegt sich in derselben Richtung. Die beiden Mineralien wurden in geschlossenen Röhren mit Kupfersulfatlösung zersetzt und die entstandene Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. Aus den erhaltenen Werten schließt Brown, daß im Markasit nur Ferro-Eisen, im Pyrit jedoch nur ein Fünftel davon, das übrige als Ferri-Eisen vorhanden sei.

Brown nimmt daher an, daß die Pyrit-Molekel mindestens vier dreiwertige und ein zweiwertiges Eisenatom enthalten muß und stellt die folgende Konstitutionsformel auf:

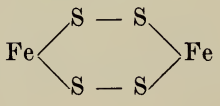


Den Markasit struiert er in folgender Weise:



Nachdem Stokes[2]) beim Nachprüfen der Brownschen Versuche gefunden hat, daß Kupfersulfat den Schwefel des Pyrits zu Schwefelsäure und das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert, und daß kein nennenswerter Unterschied zwischen dem Eisen im Pyrit und dem in dem Markasit besteht, sind die Brownschen Schlußfolgerungen hinfällig geworden. Es erledigt sich damit auch die Frage, welche von den Gebrüdern Asch[3]) aufgeworfen worden ist, ob nicht die Konstitution des Pyrits im Sinne ihrer Pentittheorie gelöst werden könnte. Meine weiter unten ausführlich behandelten eigenen Versuche bieten ebensowenig eine Handhabe für die Formulierung einer 5atomigen oder 6atomigen Formel.

Später hat Groth[4]) ohne weitere eigene Untersuchungen für den Markasit folgende Formel aufgestellt:



---

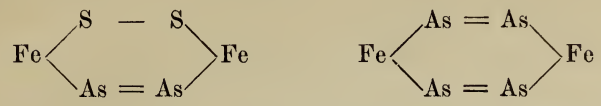
[1]) Hintze, Handbuch der Mineralogie, 17, 714. — Proc. Am. Phil. Soc. 1894, 33, 18. — Groth, Zeitschrift für Kristallographie 26, 528.

[2]) H. N. Stokes, „On Pyrite and Marcasite". American Journal of Science (1901.) Bd. 162. S. 414. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1903. Bd. 1. S. 10.

[3]) Die Silikate in chemischer und technischer Beziehung. Berlin 1911. S. 254.

[4]) Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 17, 714. — Groth, Tab. Übersicht, 1898, 21.

und zwar hauptsächlich, um in den isomorphen Mineralien wie Arsenkies, Löllingit und anderen die Vertretung des Schwefels durch Arsen (resp. Antimon und Wismut) zu ermöglichen.



Groth weist darauf hin, daß bei der Annahme analoger Bindungsweise der Arsen-Atome in der Pyrit-Reihe die betreffenden Arsenverbindungen noch in höherem Grade wie die reinen Schwefelverbindungen als ungesättigte erscheinen, womit ihre leichte Oxydierbarkeit im Einklang stehe, indem z. B. Speiskobaltpulver im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch $As_2 O_3$ abgebe.

Groth nimmt, wie aus seiner Formel hervorgeht, an, daß das gesamte Eisen im Pyrit zweiwertig ist.

Meiner Ansicht nach machen die Arbeiten von C. Doelter[1]) die Zweiwertigkeit des Eisens im Pyrit sehr wahrscheinlich. Doelter hat nämlich künstlich Pyrit dargestellt, indem er Eisenspat in zugeschmolzenen Glasröhren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser erhitzte. Da nun das Eisen in diesem zweiwertig ist, so muß bei der reduzierenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs eine Umwandlung von zweiwertigem Eisen in dreiwertiges als unwahrscheinlich gelten.

Ob man die Versuche Benedek's[2]), der eine direkte Bestimmung der Wertigkeit des Eisens im Pyrit anstrebte, als beweiskräftig ansehen kann, erscheint zweifelhaft. Reiner Pyrit wurde sowohl im Kohlendioxyd- als auch im Wasserdampfstrome erhitzt. Als Rückstand blieb einmal S Fe, das andere Mal Fe O, woraus Benedek schloß, daß das Gesamteisen im Pyrit zweiwertig ist.

In der allerneuesten Zeit ist eine interessante Arbeit erschienen von E. T. Allen, J. L. Crenshaw und John Johnston,[3]) die sich mit der Synthese von Markasit und Pyrit beschäftigt haben. Die Darstellung wurde ausgeführt 1. durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrisalze oder von Schwefel und Schwefelwasserstoff auf Ferrosalze; 2. durch Addition von Schwefel aus Lösung an amorphes Ferrosulfid oder Pyrrhotin; 3. durch die Einwirkung löslicher Polysulfide auf Ferrosalze; 4. durch Einwirkung löslicher Thiosulfate auf Ferrosalze nach der Gleichung:

$$4M_2 S_2 O_3 + Fe X_2 = 3M_2 SO_4 + FeS_2 + 2MX + 3S.$$

Die sämtlichen Methoden können bezeichnet werden als Einwirkung von Schwefel auf Ferrosulfid, da man bei 1 annehmen könne, daß sich

[1]) Groth, Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 11, S. 30.

[2]) Groth, Zeitschrift für Kristallographie 1911, 48, 447. — Magy. Chemiai Folyóirat 1908, 14, 85—88.

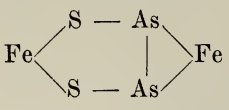
[3]) Zeitschrift für anorganische Chemie. 76, 201.

zuerst Ferrosulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrisalz bildet, und da man bei 3 wisse, daß Polysulfide zuerst ein Gemisch von Ferrosulfid und Schwefel fällen.

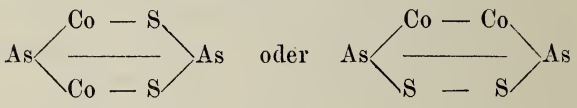
Die Arbeiten von Doelter und von Allen, Crenshaw und Johnston sprechen unzweideutig für die Zweiwertigkeit des Gesamteisens im Markasit und Pyrit, während für die Drei- oder Vierwertigkeit desselben nicht der geringste Anhalt vorhanden ist.

Bei den nun folgenden Untersuchungen bin ich ausgegangen von den Formeln, die A. Beutell für Arsenkies[1]) und Glanzkobalt[2]) aufgestellt hat:

Arsenkies:



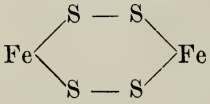
Glanzkobalt:



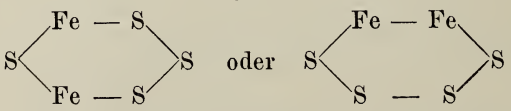
Da der Arsenkies mit dem Markasit und der Glanzkobalt mit dem Pyrit isomorph ist, kann als sicher vorausgesetzt werden, daß die Molekeln von Markasit und Arsenkies einerseits und von Pyrit und Glanzkobalt andererseits gleich struiert sein werden.

Unter dieser Annahme ergeben sich für den Markasit und Pyrit die folgenden Formeln:

Markasit:



Pyrit:



Die Formel für den Markasit stimmt, wie man sieht, mit der von Groth aufgestellten Formel überein.

Der von mir zu den weiteren Versuchen benutzte Pyrit war ein großer Kristall von der Insel Elba. Wie sich nach dem Zerschlagen herausstellte, enthielt der Kristall eine Ader von Eisenglanz. Jedoch

---

[1]) Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1911. S. 316 bis 320.

[2]) Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1911. S. 663 bis 673.

wurden nur solche Teilchen zur Untersuchung benutzt, die frei davon waren.

Die Analyse ergab:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 47{,}00\ \% \\ \text{S} &= 52{,}50\ \% \\ \hline & 99{,}50\ \%. \end{aligned}$$

S : Fe = 0,84 : 1,64 = 1,0 : 2,0. Die Formel ist also S_2Fe.

Ein Stück blaues Lackmuspapier färbte sich in Berührung mit dem Pyritkristall rot, ein Zeichen für das Vorhandensein von freier Säure. Aus diesem Grunde wurde ein wässeriger Auszug hergestellt, welcher enthielt:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 0{,}12\ \% \\ SO_4 &= 0{,}27\ \% \\ \text{Fe} : SO_4 &= 1{,}0 : 1{,}3. \end{aligned}$$

Der wässerige Auszug bewies das Vorhandensein von Ferrosulfat, was schon mit bloßem Auge in Gestalt eines feinen Überzuges auf dem Pyritkristall zu erkennen war, sowie das Vorhandensein von geringen Mengen freier Schwefelsäure.

Zu den in der oben angeführten Analyse gefundenen 99,50 % sind demnach noch die 7 Molekeln Kristallwasser, die das SO_4Fe enthält, hinzuzurechnen.

Somit bestand der Pyrit aus:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 46{,}88\ \% \\ \text{S} &= 52{,}41\ \% \\ SO_4Fe + 7H_2O &= 0{,}59\ \% \\ SO_4H_2 &= 0{,}07\ \% \\ \hline & 99{,}95\ \%. \end{aligned}$$

Der zu meinen Untersuchungen verwendete Markasit stammte aus Jasper County, Missouri. Er war an der Oberfläche hahnenkammförmig ausgebildet, außen von grünlichgelber, innen von silbergrauer Farbe.

Die Analyse ergab:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 46{,}55\ \% \\ \text{S} &= 53{,}05\ \% \\ \text{As}^{1}) &= \text{in Spuren} \\ \hline & 99{,}60\ \%. \end{aligned}$$

S : Fe = 0,83 : 1,66 = 1,0 : 2,0. Die Formel ist demnach S_2Fe.

Auch in Berührung mit Markasit färbte sich blaues Lackmuspapier rot, was wiederum auf das Vorhandensein von freier Säure schließen ließ. Ein wässeriger Auszug enthielt:

---

[1]) As konnte erst bei der Vakuumdestillation nachgewiesen werden.

$$Fe = 0{,}21\ \%$$
$$SO_4 = 0{,}37\ \%$$
$$Fe : SO_4 = 1{,}0 : 1{,}03.$$

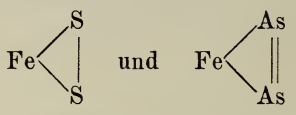
Im Gegensatz zu Pyrit war hier neben Ferrosulfat kaum freie Schwefelsäure vorhanden; die saure Reaktion kann sich durch Hydrolysierung erklären.

Somit bestand der Markasit aus:

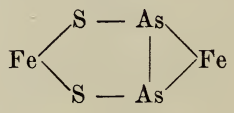
$$Fe = 46{,}34\ \%$$
$$S = 52{,}93\ \%$$
$$SO_4Fe + 7H_2O = 1{,}04\ \%$$
$$As \text{ in Spuren}$$
$$100{,}31\ \%.$$

Nun ging ich daran, die beiden Mineralien auf ihre chemische Konstitution hin zu untersuchen. Zu diesem Zweck verwendete ich, ebenso wie A. Beutell zur Ermittelung der Arsenkiesformel, die Vakuumdestillation.

A. Beutell hatte aus dem Verhalten bei der Vakuumdestillation geschlossen, daß der Arsenkies die Gruppe S_2Fe enthalten muß, und daß er durch das Rösten in die beiden Hälften



zerfiele. Auf diese Weise gelangte er zu der schon oben erwähnten Formel des Arsenkieses:

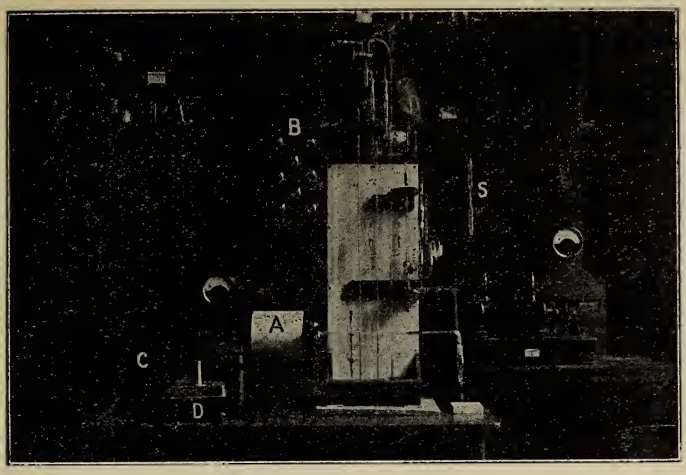


Es kam nun darauf an, Unterschiede im Verhalten von Markasit und Pyrit mit Hilfe der Vakuumdestillation herauszufinden, und aus diesen Unterschieden einen Schluß zu ziehen auf die Konstitution der beiden Mineralien.

Da sie jedoch beide wie aus den Analysen hervorgeht SO_4Fe und SO_4H_2 enthielten, wurden die Mineralpulver erst mit verdünnter Salzsäure gereinigt und alsdann im Kohlendioxydstrome getrocknet. Die so behandelten Pulver von Markasit und Pyrit wurden jedes in ein Rohr aus Kaliglas geschüttet und jedes Rohr für sich mit Hilfe eines Schliffes mit einer Beutellschen Quecksilberluftpumpe verbunden[1]). Die Schliffe wurden eng nebeneinander an der Luftpumpe angebracht, sodaß auch die beiden Rohre eng nebeneinander herliefen und zu gleicher Zeit erhitzt werden konnten.

---

[1]) Zentralblatt für Mineralogie 1911. Nr. 15. S. 491—495. — Chemiker-Zeitung 1910. Nr. 150. S. 1342. — Berichte der schles. Gesellschaft 1910. S. 1.



Zum Erhitzen diente ein elektrischer Ofen (A) mit gürtelförmiger Erhitzungszone. Derselbe war besonders angefertigt worden für Temperaturen von Zimmertemperatur bis zu 800° bei niedrigem Stromverbrauch. Die Temperaturregulierung geschah durch drei verschiedene Widerstände, einen Lampenwiderstand (B), einen Kurbelkontaktwiderstand (C) und einen Ruhstratwiderstand für die Feinregulierung. Der Stromverbrauch betrug bei 450° 1,1 Ampère. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aus Platin und Platinrhodium bestimmt, das mit einem Siemensschen Voltmeter (D) verbunden war. Dieses enthielt eine zweite Teilung, an der die Versuchstemperaturen direkt abgelesen werden konnten.

Erst nachdem bis zum völligen Vakuum ausgepumpt war, wurde mit dem Erhitzen begonnen, und zwar ließ ich die Temperatur nur sehr langsam ansteigen. Einige Male fand schwache Gasentwicklung statt, was mit Hilfe eines an der Luftpumpe angebrachten Spektralrohres (S) zu erkennen war. Bei 450° war die Gasentwickelung derartig stark, daß, trotzdem die Luftpumpe im Gange war und fortwährend das Gas heraussaugte, das Kathodenlicht völlig verschwand. Diese Erscheinung hielt einige Minuten an. Das Gas, das ich in dem Spektralrohr auffing, habe ich jedoch bis jetzt noch nicht zu identifizieren vermocht. Wahrscheinlich wird es sich um Schwefelwasserstoff handeln. Wenn man nämlich den elektrischen Strom längere Zeit durch das Spektralrohr hindurchschickte, zeigte dasselbe das charakteristische Rot des Wasserstoffs und im Spektroskop wurden die Wasserstofflinien sichtbar.

Die Temperatur bei der Destillation wurde nun so lange auf 450° gehalten, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hatte und die Spektralröhre wieder völliges Vakuum anzeigte.

Inzwischen hatte in beiden Röhren der Schwefel schon angefangen überzugehen. Wie man erkennen konnte, war bei Markasit bedeutend mehr Schwefel sublimiert als bei Pyrit. Um die Unterschiede der beiden Destillate festzuhalten, wurden dieselben mit der offenen Flamme eines Bunsenbrenners weiter nach der Pumpe zugetrieben und später für sich analysiert.

Alsdann wurde die Temperatur auf 475° erhöht. Es destilliert bei beiden Mineralien weiter Schwefel ab. Beim Markasit findet sich am Anfange des Rohres ein schwarzer Beschlag, der sich bei der Prüfung mit ClONa als Arsen erwies. Allerdings war seine Menge so gering, daß sie im Gange der Analyse nicht gefunden werden konnte. Hieraus ersieht man, wie vorteilhaft die Vakuumdestillation ist, um geringe Spuren von Arsen sicher nachzuweisen. Es wurde nun bei 485° weitere acht Stunden erhitzt und unterbrochen, als nur noch unwesentliche Spuren über gingen.

Die Analyse ergab:

Markasit:	Pyrit:
1. Destillat (im Anfang durch Vertreiben von dem weiteren Destillat getrennt)	1. Destillat (wie bei Markasit behandelt)
S = 6,96 %.	S = 3,39 %.
2. Destillat:	2. Destillat:
S = 16,20 %.	S = 20,90 %.
Im Ganzen 23,16 %.	Im Ganzen 24,29 %.
Der Rückstand enthielt:	Der Rückstand enthielt:
Fe = 46,50 %	Fe = 46,80 %
S = 30,42 %	S = 29,38 %
S : Fe = 1,14 : 1,0	S : Fe = 1,10 : 1,0.

Der Rückstand enthält bei beiden mithin wesentlich SFe mit einem geringen Schwefelüberschuß.

Bei ferneren Untersuchungen wurde nur Wert darauf gelegt, die Unterschiede des im Anfang bei 450° destillierten Schwefels unter ganz gleichen Versuchsbedingungen festzustellen.

Versuch I ergab:
bei Markasit 12,8 % S,
bei Pyrit 4,7 % S.
Versuch II ergab:
bei Markasit 11,5 % S,
bei Pyrit 2,78 % S.

Es ist interessant, daß bei Pyrit zuerst viel weniger Schwefel abdestilliert als bei Markasit, daß sich aber diese Unterschiede später aus-

gleichen, und daß am Ende bei beiden Mineralien gleichviel Schwefel übergegangen ist.

Um jene im Anfang bestehenden Unterschiede noch genauer zu untersuchen, wurde wiederum nur kurze Zeit destilliert.

Die Rückstände der Mineralpulver wurden mit Salzsäure ausgezogen, um vielleicht aus dem Verhältnis des destillierten Schwefels zum gelösten Eisen einen Schluß auf die Konstitution der beiden Mineralien ziehen zu können.

Ich erhielt folgende Resultate:

I. Versuch:

Markasit:

Es waren übergegangen 12,8 % S entspr. 0,4 Atomen Schwefel.
Es hatten sich im Rückstande mit Salzsäure gelöst . . . . . 27,6 % Fe = 0,5 = Eisen.

Pyrit:

Es waren übergegangen 4,7 % S entspr. 0,15 Atomen Schwefel.
Es hatten sich im Rückstande mit Salzsäure gelöst . . . . . 9,0 % Fe = 0,16 = Eisen.

Da das Verhältnis des Eisens zum Schwefel bei beiden Mineralien, wie aus den Analysen hervorgeht, nahezu 1 : 1 ist, so ersieht man, daß die eine Hälfte des Schwefels aus dem zersetzten Teile des Pulvers abdestilliert und die andere als SFe zurückgeblieben ist, und zwar gilt dies sowohl für den Markasit als auch für den Pyrit.

Dieselben Resultate erhielt ich bei einem II. Versuch:

Markasit:

Es waren übergegangen 11,5 % S entspr. 0,3 Atomen Schwefel.
Es hatten sich im Rückstande mit Salzsäure gelöst . . . . . 24,8 % Fe = 0,4 = Eisen.

Pyrit:

Es waren übergegangen 2,7 % S entspr. 0,09 Atomen Schwefel.
Es hatten sich im Rückstande mit Salzsäure gelöst . . . . . 6,8 % Fe = 0,12 = Eisen.

Immerhin auffallend, wenn auch nicht zu deuten ist, die Tatsache, daß stets weniger Schwefel sublimiert als dem gelösten Eisen entspricht. Berechnet man den zu diesem gehörigen Schwefel, so findet man, daß in Versuch I

bei Markasit 2,9 % S,
bei Pyrit 0,4 % S

fehlen.

In Versuch II

bei Markasit 2,6 % S,
bei Pyrit 1,1 % S.

Da die beobachteten Unterschiede bei den Destillationen im Vakuum ausreichende Anhaltspunkte für die Ermittelung der Konstitution von Markasit und Pyrit nicht ergeben hatten, ging ich dazu über, das Verhalten der beiden Mineralien gegen verschiedene Lösungen zu untersuchen.

Schon bei der Analyse wohl nie ganz frischen Markasits und Pyrits mußte auffallen, daß beide Mineralien bei der Zersetzung an der Luft immer nur Ferrosulfat und freie Schwefelsäure liefern, daß aber trotz der Einwirkung der Luft sich nie Ferrisulfat bildete. Es kann dies nur darin seinen Grund haben, daß die beiden Mineralien eine reduzierende Wirkung ausüben.

S. Meunier[1]) und Max Leo[2]) haben festgestellt, daß die natürlichen Sulfide ein Reduktionsmittel für Goldchlorid darstellen, da in solchem Pyrit und Markasit sich langsam mit Gold bedecken.

Auf dieser reduzierenden Wirkung aufgebaut ist eine Methode von Stokes[3]) zur Unterscheidung der beiden Erze. Er fand, daß bei der Reduktion von Ferrisulfatlösung durch die beiden Sulfide deren Schwefel zum Teil in Schwefelsäure umgewandelt wird. Stokes konnte feststellen, daß die Mengen der bei Pyrit und Markasit gebildeten Schwefelsäure ganz verschieden waren, indem sich nämlich bei Pyrit 60—61 % oxydierten, beim Markasit nur 16,5—18 %. Auf die Konstitution der beiden Mineralien geht Stokes nicht näher ein.

Für meine Zwecke war diese Methode nicht zu verwenden. Um Einsicht in den Aufbau der Molekel zu gewinnen, mußte in erster Linie das Atomverhältnis zwischen dem oxydierten Schwefel und dem gelösten Eisen festgestellt werden. Neben den großen Mengen Ferrisulfat können jedoch so geringe Mengen von Schwefelsäure und Eisen, wie sie sich in meinen Versuchen durch Oxydation bilden, nicht genau bestimmt werden.

Wie schon mehrfach[4]) festgestellt worden ist, bildet sich bei der Einwirkung einer oxydierenden Lösung auf Markasit und Pyrit Schwefelsäure,

---

[1]) Recherches expérimentales sur les sulfures naturels. Compt. rend. 84, 638 (1877).

[2]) Dr. Max Leo, Eine neue Methode zur Untersuchung opaker Erze. Dresden 1911. Verl. Steinkoff. S. 30.

[3]) H. N. Stokes, „On Pyrite and Marcasite". American Journal of Science 1901. Bd. 162. S. 414. — Neues Jahrbuch für Mineralogie 1903. Bd. 1. S. 10.

[4]) Vrgl. Stokes, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1903. Bd. 1. S. 11.

schwefelsaures Eisenoxyd und freier Schwefel, jedoch kann der letztere durch stärkere Oxydationsmittel auch völlig oxydiert werden. Läßt man z. B. Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,4 einwirken, so löst sich darin gepulverter Pyrit auf, während Markasit Schwefel[1]) abscheidet. Verdünnte Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 läßt nach meinen Versuchen bei beiden Mineralien einen Rückstand von Schwefel und zwar bei Markasit ungefähr doppelt so viel als bei Pyrit.

Hieraus ersieht man, daß bei beiden Bisulfiden ein Teil des Schwefels direkt oxydiert und der andere Teil als Schwefel abgeschieden und dann erst angegriffen wird, d. h. es gibt bei beiden Mineralien schwerer und leichter oxydierbare Schwefelatome. Wenn es nun gelänge, die oxydierende Lösung so schwach zu machen, daß sie den abgeschiedenen Schwefel garnicht oder nur sehr wenig zu oxydieren vermöchte, daß sie aber stark genug wäre, die Molekel aufzuspalten und den leicht zu oxydierenden Schwefel in Schwefelsäure umzuwandeln, dann müßte man aus dem Atomverhältnis des gelösten Eisens zum oxydierten Schwefel direkt auf die Konstitution der beiden Mineralien schließen können.

Zweckmäßiger als Salpetersäure erwies sich hierfür Wasserstoffsuperoxyd, da die Bestimmung der Schwefelsäure als SO_4Ba bei Gegenwart von Salpetersäure ziemlich umständlich ist. Bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd erwies sich ein Zusatz von Salzsäure als unbedingt nötig, weil sich anderenfalls durch Hydrolysierung Eisenhydroxyd bildet, welches die Mineralkörner einhüllt und vor weiterer Einwirkung bewahrt. Diese Erscheinung trat besonders bei Markasit auf, weil — wie sich zeigen wird — der Pyrit bei der Oxydation mehr Schwefelsäure als der Markasit bildet und hierdurch die Hydrolysierung herabgedrückt wird. Bei den verdünntesten Lösungen, die für diesen Zweck am geeignetsten waren, mußte die Dauer der Einwirkung ganz bedeutend erhöht werden, um soviel Eisen und Schwefelsäure in Lösung zu bringen, daß beide mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die Hauptschwierigkeit der Versuche bestand, wie schon einmal erwähnt, darin zu verhüten, daß der abgeschiedene Schwefel noch hinterher oxydiert wird.

Zur ersten Orientierung wurde folgender Versuch ausgeführt: Ungefähr 200 mg der Mineralpulver wurden jedes in ein geräumiges Becherglas geschüttet, in welche darauf eine bestimmte Menge der vorher bereiteten oxydierenden Lösung gegossen wurde. Bald fand eine mehr oder weniger stürmische Gasentwicklung statt, die mit der Dauer der Einwirkung abnahm. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Lösung von dem unzersetzten Pulver abfiltriert und darin Eisen und Schwefelsäure bestimmt.

[1]) Brush und Penfield, Determinative Mineralogy. 15. edit. p. 252.

Aus den erhaltenen Werten wurde das Atomverhältnis ausgerechnet, wofür sich folgende Zahlen[1]) ergaben:

Markasit:

$$\left.\begin{array}{l} Fe = 0{,}0069 \text{ gr} \\ S = 0{,}0053 \text{ gr} \end{array}\right\} \; Fe : S = 1 : 1{,}32.$$

Pyrit:

$$\left.\begin{array}{l} Fe = 0{,}0099 \text{ gr} \\ S = 0{,}0100 \text{ gr} \end{array}\right\} \; Fe : S = 1 : 1{,}77.$$

Da für diesen ersten Versuch eine ziemlich starke Lösung ($1^1/_4$prozentiges Wasserstoffsuperoxyd) zur Verwendung kam, ist es wahrscheinlich, daß ein Teil des ursprünglich ausgeschiedenen Schwefels der Oxydation anheimgefallen ist. Wenn sich auch nicht feststellen läßt, welcher Anteil des abgeschiedenen Schwefels sich nachträglich oxydiert hat, so muß angenommen werden, daß gewichtsanalytisch gleiche Mengen bei Markasit und Pyrit in Lösung gegangen sind, weil die Versuchsbedingungen (Zeit, Temperatur und Konzentration) für beide die gleichen gewesen sind. Die für Schwefel gefundenen Atomverhältnisse werden daher in beiden Fällen um den gleichen Betrag zu hoch sein, doch wird ihre Differenz dem wahren Sachverhalt entsprechen. Die Differenz beträgt im Atomverhältnis 0,45. Diese Zahl weist unzweideutig auf 0,5 hin, d. h. es ist beim Pyrit ein halbes Atom Schwefel mehr in Lösung gegangen als beim Markasit.

Schon aus diesem ersten Versuch muß geschlossen werden, daß die Formel S_2Fe für eins der beiden Mineralien verdoppelt werden muß. Hierdurch wird die von A. Beutell auf Grund der Isomorphieverhältnisse aufgestellte Molekularformel S_4Fe_2 wahrscheinlich gemacht.

Bis zu welchem Grade die Oxydation bereits abgeschiedenen Schwefels durch geeignete Verdünnung des Wasserstoffsuperoxyds verhindert werden konnte, zeigt folgende Tabelle. Zu allen Versuchen wurden ungefähr 200 mg der Mineralpulver angewendet.

Je zwei Versuche — einer mit Markasit und einer mit Pyrit — wurden immer unter genau denselben Bedingungen ausgeführt.

---

[1]) Die Berechnungen sind mit abgerundetem Atomgewicht und mittels Rechenschiebers ausgeführt.

Pyrit.

Nr.	Wasserstoffsuperoxyd in Gewichts-Prozenten	Salzsäure	Wasser	Dauer der Einwirkung	Gewicht des gefundenen Eisens und Schwefels	Atomverhältnis[2]) des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel
1	10 ccm 10proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.[1])	—	3 Std. 40 Min.	Fe = 0,0380 S = 0,0435	1 : 2
2	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	35 Min.	Fe = 0,0316 S = 0,0363	1 : 2
3	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	4 Std.	Fe = 0,0315 S = 0,0363	1 : 2
4	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0321 S = 0,0371	1 : 2
5	10 ccm 3proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3¼ Std.	Fe = 0,0200 S = 0,0226	1 : 2
6	10 ccm 3proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0174 S = 0,0199	1 : 2
7	10 ccm 2proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3½ Std.	Fe = 0,0105 S = 0,0112	1 : 1,86
8	10ccm 1½proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0086 S = 0,0089	1 : 1,80
9	5 ccm 2½proz. H_2O_2	5 ccm verd.[3])	—	22 Std.	Fe = 0,0099 S = 0,0100	1 : 1,77
10	10 ccm 1proz. H_2O_2	5 ccm verd.	—	22 Std.	Fe = 0,0074 S = 0,0075	1 : 1,80
11	10 ccm 2proz. H_2O_2	10 ccm verd.	10 ccm	45 Std.	Fe = 0,0155 S = 0,0158	1 : 1,78
12	10 ccm 2proz. H_2O_2	20 ccm verd.	10 ccm	44 Std.	Fe = 0,0156 S = 0,1600	1 : 1,80
13	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	15½ Std.	Fe = 0,0083 S = 0,0086	1 : 1,82
14	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	26 Std.	Fe = 0,0090 S = 0,0092	1 : 1,79
15	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	20 ccm	216 Std.	Fe = 0,0574 S = 0,0580	1 : 1,76
16	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	200 Std.	Fe = 0,0056 S = 0,0053	1 : 1,66
17	10 ccm ¾proz. H_2O_2	20 ccm verd.	50 ccm	216 Std.	Fe = 0,0065 S = 0,0064	1 : 1,74
18	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	120 ccm	200 Std.	Fe = 0,0050 S = 0,0049	1 : 1,72
19	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	216 Std.	Fe = 0,0055 S = 0,0053	1 : 1,71
20	5 ccm 1proz. H_2O_2	3 ccm konz.	200 ccm	336 Std.	Fe = 0,0044 S = 0,0039	1 : 1,53
21	5 ccm 1proz. H_2O_2	10 ccm konz.	200 ccm	192 Std.	Fe = 0,0039 S = 0,0037	1 : 1,57

[1]) Konz. Salzsäure vom sp. Gew. 1,126.

[2]) Die Berechnungen sind mit abgerundetem Atomgewicht und mittels Rechenschiebers ausgeführt.

[3]) Verd. Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom sp. Gew. 1,126 und 1 Vol. Wasser).

Bei der Oxydation des Pyrits mit 10prozentigem bis herab zu 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd ergibt die Analyse das konstante Atomverhältnis des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel

$$Fe : S = 1{,}0 : 2{,}0,$$

d. h. es ist die ganze Pyritmolekel in Lösung gegangen, ohne daß eine Abscheidung von Schwefel nachweisbar wäre. Erst bei 2prozentigem Wasserstoffsuperoxyd beginnt die Atomzahl für den gelösten Schwefel zu sinken, weil der ausgeschiedene Schwefel nur teilweise gelöst wird. Sie nähert sich bei Verminderung der Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration immer mehr dem Grenzwert 1,5. Daß der Grenzwert von 1,5 nicht völlig erreicht wird (der niedrigste gefundene Wert ist 1,53), liegt daran, daß auch in den verdünntesten Lösungen ein kleiner Teil des ausgeschiedenen Schwefels als SO_4H_2 in Lösung geht. Die Annäherung ist so groß, daß aus den Versuchen geschlossen werden kann, daß die Schwefelatome im Pyrit nicht gleichwertig sind, sondern daß $^1/_4$ derselben sich schwerer oxydiert als die übrigen $^3/_4$.

Die Parallelversuche mit Markasit führten auf die folgenden Zahlen:

Nr.	Wasserstoffsuperoxyd in Gewichts-Prozenten	Salzsäure	Wasser	Dauer der Einwirkung	Gewicht des gefundenen Eisens und Schwefels	Atomverhältnis des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel
1	10 ccm 10proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3 Std. 40 Min.	Fe = 0,0302, S = 0,0329	1 : 1,90
2	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz	—	35 Min.	Fe = 0,0194 S = 0,0199	1 : 1,80
3	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	4 Std.	Fe = 0,0193 S = 0,0199	1 : 1,80
4	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0197 S = 0,0207	1 : 1,84
5	10 ccm 3proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3¼ Std.	Fe = 0,0154 S = 0,0148	1 : 1,68
6	10 ccm 3proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0113 S = 0,0109	1 : 1,69
7	10 ccm 2proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3½ Std.	Fe = 0,0082 S = 0,0067	1 : 1,43
8	10ccm 1½proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	Fe = 0,0076 S = 0,0059	1 : 1,36
9	5ccm 2½proz. H_2O_2	5 ccm verd.	—	22 Std.	Fe = 0,0069 S = 0,0053	1 : 1,32
10	10 ccm 1proz. H_2O_2	5 ccm verd.	—	22 Std.	Fe = 0,0057 S = 0,0043	1 : 1,30
11	10 ccm 2proz. H_2O_2	10 ccm verd.	10 ccm	45 Std.	Fe = 0,0163 S = 0,0120	1 : 1,30

Nr.	Wasserstoffsuperoxyd in Gewichts-Prozenten	Salzsäure	Wasser	Dauer der Einwirkung	Gewicht des gefundenen Eisens und Schwefels	Atomverhältnis des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel
12	10 ccm 2proz. H_2O_2	20 ccm verd.	10 ccm	44 Std.	Fe = 0,0164 S = 0,0122	1 : 1,30
13	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	15½ Std.	Fe = 0,0080 S = 0,0065	1 : 1,42
14	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	26 Std.	Fe = 0,0084 S = 0,0066	1 : 1,37
15	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	20 ccm	216 Std.	Fe = 0,0078 S = 0,0054	1 : 1,20
16	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	200 Std.	Fe = 0,0090 S = 0,0061	1 : 1,18
17	10 ccm ¾proz. H_2O_2	20 ccm verd.	50 ccm	216 Std.	Fe = 0,0081 S = 0,0059	1 : 1,28
18	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	120 ccm	200 Std.	Fe = 0,0090 S = 0,0057	1 : 1,10
19	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	216 Std.	Fe = 0,0070 S = 0,0050	1 : 1,24
20	5 ccm 1proz. H_2O_2	3 ccm konz.	200 ccm	336 Std.	Fe = 0,0069 S = 0,0047	1 : 1,19
21	5 ccm 1proz. H_2O_2	10 ccm konz.	200 ccm	192 Std.	Fe = 0,0075 S = 0,0045	1 : 1,06

Bei der Oxydation des Markasits[1]) mit 10prozentigem Wasserstoffsuperoxyd ergibt die Analyse das Atomverhältnis des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel

$$Fe : S = 1 : 1{,}90\,,$$

d. h. schon mit 10prozentigem Wasserstoffsuperoxyd ist nicht die ganze Markasitmolekel in Lösung gegangen, sondern es tritt schon Schwefelabscheidung ein. Die Atomzahlen für den gelösten Schwefel nehmen auch hier bei der Verdünnung der oxydierenden Wasserstoffsuperoxydlösung ab und nähern sich immer mehr dem Grenzwert 1,0. Daß auch hier der Grenzwert nicht völlig erreicht wird (der niedrigste gefundene Wert ist 1,06) liegt wieder daran, daß auch in den verdünntesten Lösungen ein kleiner Teil des ausgeschiedenen Schwefels oxydiert wird. Die Annäherung ist jedoch so groß, daß gefolgert werden muß, daß eine Hälfte der Schwefelatome im Markasit sich schwerer oxydiert als die andere.

[1]) Im Ganzen erhielt ich zwei oder drei Werte, die stark von den obigen abweichen. Sie wurden auf einen Fehler beim Analysieren zurückgeführt und deshalb vernachläßigt.

Die Differenz der gelösten Schwefelatome zwischen Markasit und Pyrit ergibt folgende Werte:

Nr.	Wasserstoffsuperoxyd in Gewichts-Prozenten	Salzsäure	Wasser	Dauer der Einwirkung	Schwefelatome des Pyrits minus Schwefelatome des Markasits
1	10 ccm 10proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3 Std. 40 Min.	0,10
2	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	35 Min.	0,20
3	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	4 Std.	0,20
4	10 ccm 5proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	0,16
5	10 ccm 3proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3¼ Std.	0,32
6	10 ccm 3proz. H_2O_2	0.2 ccm konz.	—	23 Std.	0,31
7	10 ccm 2proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	3½ Std.	0,43
8	10 ccm 1½proz. H_2O_2	0,2 ccm konz.	—	23 Std.	0,44
9	5 ccm 2½proz. H_2O_2	5 ccm verd.	—	22 Std.	0,45
10	10 ccm 1proz. H_2O_2	5 ccm verd.	—	22 Std.	0,50
11	10 ccm 2proz. H_2O_2	10 ccm verd.	10 ccm	45 Std.	0,48
12	10 ccm 2proz. H_2O_2	20 ccm verd.	10 ccm	44 Std.	0,50
13	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	15½ Std.	0,40
14	10 ccm 2proz. H_2O_2	5 ccm konz.	50 ccm	26 Std.	0,42
15	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	20 ccm	216 Std.	0,56
16	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	200 Std.	0,48
17	10 ccm ¾proz. H_2O_2	20 ccm verd.	50 ccm	216 Std.	0,46
18	10 ccm 1proz. H_2O_2	20 ccm verd.	120 ccm	200 Std.	0,62
19	10 ccm ½proz. H_2O_2	20 ccm verd.	70 ccm	216 Std.	0,47
20	5 ccm 1proz. H_2O_2	3 ccm konz.	200 ccm	336 Std.	0,34
21	5 ccm 1proz. H_2O_2	10 ccm konz.	200 ccm	192 Std.	0,51

Aus den obigen Tabellen ist ersichtlich:

1. daß der Pyrit leichter zersetzlich ist als der Markasit. Dieses Resultat, das mit den schon erwähnten Versuchen von Stokes im Einklang ist, erscheint auf den ersten Blick unwahrscheinlich, weil man in den Sammlungen das Gegenteil beobachtet. Wahrscheinlich erklärt sich die Erscheinung durch die poröse, zerklüftete Beschaffenheit des Markasits, welcher in groben Stücken der Einwirkung der Luft eine größere Oberfläche bietet, als ein gleich großes Stück Pyrit. Im Pulver sind beide unter dieselben Bedingungen gesetzt, und dann zeigt sich die leichtere Zersetzbarkeit des Pyrits.
2. Bei starker Konzentration des oxydierenden Lösungsmittels ist die Differenz der gelösten Schwefelatome zwischen Markasit und Pyrit eine geringe. Bei Anwendung von 10prozentigem Wasserstoffsuperoxyd gehen bei Pyrit beide, bei Markasit 1,9 Schwefelatome in Lösung. Bei beiden Mineralien löst sich also fast die ganze

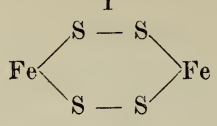
Molekel, d. h. auch der anfangs ausgeschiedene Schwefel auf. Richtige Resultate sind nur zu erzielen mit Konzentrationen von 2prozentigem Wasserstoffsuperoxyd bis hinab zu der größten Verdünnung. In letzterem Falle wirkt, wenn das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist, das gebildete $(SO_4)_3 Fe_2$ als Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger, indem dasselbe von dem Pulver zu $SO_4 Fe$ reduziert und dann durch den Luftsauerstoff wieder zu $(SO_4)_3 Fe_2$ oxydiert wird. Ganz geringe Mengen von Eisensulfat können auf diese Weise andauernd als schwaches Oxydationsmittel wirken. Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ist daher nicht unbedingt nötig, doch müßte in diesem Falle die Dauer der Einwirkung außerordentlich erhöht werden.

3. Bei abnehmender Konzentration nähert sich die Differenz der gelösten Schwefelatome immer mehr dem Werte 0,5, doch gelingt es nicht, sie unter diesen Grenzwert zu erniedrigen. Es ist somit ausgeschlossen, daß die Differenz von 0,5 Schwefelatomen nur durch eine bestimmte Konzentration erreicht werden könnte. Zwei Werte Nr. 18 und 20 fallen aus der Reihe heraus, doch ist das nicht erstaunlich, da bei den verhältnismäßig geringen Mengen, die sich gelöst haben, ein Fehler von wenigen Zehntel Milligrammen das Verhältnis so stark beeinflußt, daß die Abweichungen von dem theoretischen Werte 0,5 sich hierdurch erklären.
4. Daß die Versuchsdauer auf die Atomverhältnisse ohne Einfluß ist, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der verschiedensten Versuchsdauer immer das gleiche Atomverhältnis gefunden wurde. Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die Versuche Nr. 13 und 14, welche beide mit genau denselben Mengen und genau gleichen sonstigen Versuchsbedingungen ausgeführt sind und sich nur in der Versuchsdauer unterscheiden.

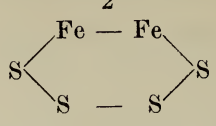
Die am Anfang gefundene Differenz von 0,5 für die Schwefelatome von Markasit und Pyrit ist somit durch die späteren Versuche bestätigt worden und führt, wie schon erwähnt, für eins der beiden Mineralien auf die Verdoppelung der Formel S_2Fe zu S_4Fe_2. Doch bleibt die Frage offen, ob beide Formeln zu verdoppeln sind. Da sich die Verdoppelung der Pyritformel auf Grund der Oxydationsversuche am Pyrit bereits als notwendig erwiesen hat, so bestehen Zweifel nur noch über die Markasitformel. Daß auch diese zu verdoppeln ist, muß aus der Isomorphie mit Arsenkies geschlossen werden. Auch ein Umwandlung von Markasit in Pyrit bei höherer Temperatur, auf die noch näher eingegangen werden wird, weist auf die gleiche Molekulargröße beider Mineralien hin, da man nicht annehmen kann, daß sich S_2Fe durch Erhitzen in S_4Fe_2 verwandeln wird.

Was nun die Konstitution des Pyrits und Markasits anbelangt, so sind, wenn man die verdoppelte Formel als richtig annimmt, für die Substanzen S_4Fe_2 überhaupt nur die 3 folgenden Formeln möglich:

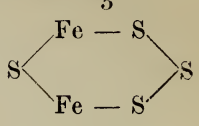
1



2

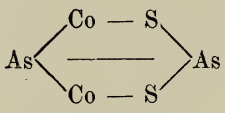


3

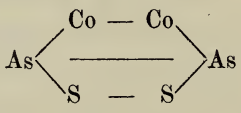


Sieht man sich zunächst die Schwefelatome auf die Gleichwertigkeit ihrer Stellung an, so ist ohne weiteres zu erkennen, daß in 1 alle vier Schwefelatome gleichartig gebunden sind. In Formel 2 hingegen sind die beiden an Eisen gebundenen Schwefelatome unter sich gleichartig, jedoch verschieden von den beiden übrigen. In Formel 3 endlich sind 3 verschiedenartig gebundene Schwefelatome vorhanden. Das eine ist beiderseitig an Eisen, das andere beiderseitig an Schwefel gebunden, während die beiden übrigen unter sich gleichartigen sowohl an Schwefel als an Eisen gekettet sind.

Die einzige Formel, die die Möglichkeit gewährt, daß ein Schwefelatom sich anders verhält, wie die drei übrigen ist die Formel 3. Somit muß dem Pyrit die durch diese veranschaulichte Konstitution zugeschrieben werden. Da der Pyrit mit dem Glanzkobalt isomorph ist, so folgt für diesen die Konstitution:



Beutell hatte in seiner Arbeit diese Formel für die wahrscheinlichste erklärt, jedoch erschien auch die Formel



nicht ausgeschlossen.

Weniger leicht scheint die Frage zu entscheiden zu sein, welches die Konstitution des Markasits ist. Von den drei für S_4Fe_2 möglichen Formeln ist Nr. 3 bereits für den Pyrit in Anspruch genommen, und so kommen für den Markasit nur noch die Formeln 1 und 2 in Betracht. Da beim Markasit durch Oxydation zwei Schwefelatome abgeschieden werden, so wäre auf den ersten Blick die Formel 2 die wahrscheinlichere, weil in ihr die beiden an Eisen gebundenen Schwefelatome verschieden sind von den beiden übrigen. Es würde S_2Fe_2 in Lösung gehen und die beiden anderen Schwefelatome würden ungelöst zurückbleiben.

Nun hat aber A. Beutell aus seinen Versuchen am Arsenkies geschlossen, daß sich durch Rösten bei dunkler Rotglut die Gruppe S_2Fe

abscheidet, welche bei der darauf folgenden Destillation im Kathodenvakuum in SFe und S zerfällt. Eine derartige Spaltung ist auch beim Markasit möglich und aus Analogie mit dem Arsenkies zu erwarten. Es würde unter dieser Voraussetzung die Molekel S_4Fe_2 bei der Oxydation in die zwei Hälften S_2Fe gespalten werden, durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure SFe in Lösung gehen und aus jedem Molekel S_2Fe ein Schwefelatom abgeschieden werden.

Die Abscheidung von zwei Schwefelatomen aus der Molekel S_4Fe_2 läßt sich somit auch durch die erste Formel ohne Schwierigkeit erklären.

Welcher der beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, kann nach den bisherigen Ergebnissen nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Es drängt sich unwillkürlich die Frage auf, weshalb die Unterschiede in der Bindungsweise der Schwefelatome nicht auch in der Vakuumdestillation zu Tage getreten sind. Nach den angeführten Konstitutionsformeln hätten bei vorsichtigem Erhitzen beim Markasit zwei Atome, beim Pyrit jedoch nur ein Atom überdestillieren müssen. Es ist zwar im Anfang beim Markasit stets bedeutend mehr Schwefel übergegangen als beim Pyrit, doch hat sich quantitativ ein bestimmtes Verhältnis zwischen den abdestillierten Schwefelmengen nicht ergeben. Möglicherweise liegen die Temperaturen, bei denen die verschieden gebundenen Schwefelatome frei werden, so nahe aneinander, daß eine quantitative Trennung[1]) durch Destillation nicht zu bewerkstelligen ist.

Ebenso wie die beiden Mineralpulver durch oxydierende Lösungen künstlich zersetzt werden, werden sie auch in der Natur durch Luft und Feuchtigkeit angegriffen. Es bildet sich an der Oberfläche und in kleinen Rissen und Spalten Ferrosulfat, welches schon mit dem bloßen Auge als feiner Überzug zu erkennen ist. Um bei der Vakuumdestillation durch dieses Salz nicht gestört zu werden, hatte ich die Mineralpulver mit Salzsäure ausgezogen und im Kohlendioxydstrom wieder getrocknet. Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob sich durch Oxydation an der Luft ebenso wie durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd freier Schwefel gebildet hat. Bei der Destillation im Vakuum fand ich, daß schon bei einer Temperatur von 50 bis 60° bei beiden Mineralien ein Anflug von Schwefel übergegangen war, während die Sublimation des gebundenen Schwefels aus den beiden Erzen erst bei einer Temperatur von über 400° einsetzte. Da bei dieser Temperatur (50 bis 60°) im hohen Vakuum der freie Schwefel übergeht, kann es sich auch hier nur um freien ungebundenen Schwefel handeln, der sich durch

[1]) Wie weiter unten nachgewiesen wird, verwandelt sich der Markasit beim Erhitzen in Pyrit. Doch kann dies nicht als Grund dafür angesehen werden, daß die Destillation kein Ergebnis gezeitigt hat. Es wird auf diese Verhältnisse noch näher eingegangen werden.

natürliche Oxydation der Mineralien an der Luft gebildet haben muß. Wie man sieht, stimmt dies vollkommen mit den durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufenen Veränderungen überein.

Auch die Analysenresultate des wässerigen Auszuges sind mit den beobachteten Erscheinungen im Einklang. Bei Markasit ergab die Analyse keinen Überschuß von freier Schwefelsäure; offenbar wird alle gebildete Schwefelsäure zur Bildung von SO_4Fe verbraucht. Es geht dies aus den Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd hervor, welche gezeigt haben, daß auf 2 Atome Eisen auch 2 Atome Schwefel in Lösung gehen. Bei Pyrit löst sich aber durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd $S_3\,Fe_2$, und da bei der Oxydation an der Luft wegen der reduzierenden Wirkung des Pyrits (so lange das Pulver in Berührung mit dem Mineral ist) immer nur SO_4Fe entsteht, muß sich freie Schwefelsäure bilden, welche im wässerigen Auszuge auch wirklich nachgewiesen worden ist.

Da das verschiedene Verhalten von Markasit und Pyrit bei der Oxydation eine sichere Unterscheidung der beiden Mineralien gestattet, so benützte ich die Oxydationsmethode, um eine von J. Königsberger und O. Reichenheim[1]) entdeckte Umwandlung von Markasit in Pyrit nachzuprüfen. Die beiden Autoren hatten gefunden, daß der elektrische Leitungswiderstand von Markasit durch Erwärmen rasch abnimmt und bei stärkerem Erhitzen mit dem des Pyrits übereinstimmt, was auch nach erfolgtem Abkühlen noch der Fall ist. Sie schlossen daraus, daß sich der Markasit in Pyrit umgewandelt hatte. Diesem Resultat stand ich im Anfang mit einigem Bedenken gegenüber, da Königsberger und Reichenheim den Markasit bis auf 700° erhitzt hatten, ohne auf die Zersetzung desselben Rücksicht zu nehmen. Bei einer so hohen Temperatur muß ein Teil des Schwefels verbrennen oder abdestillieren. Damit war die Möglichkeit gegeben, daß sich eine leitende Oberflächenschicht gebildet hatte, welche die Abnahme des elektrischen Widerstandes erklären würde, ohne notwendigerweise zur Annahme einer Umwandlung von Markasit in Pyrit zu zwingen.

Um dies zu untersuchen, wurde Markasit und Pyritpulver je in ein Kaliglasröhrchen von einem inneren Durchmesser von 4 mm gebracht, welches 2 ccm hinter dem Pulver zu einer 20 cm langen ganz engen Kapillare ausgezogen wurde. Die Pulver wurden in dem schon vorhin beschriebenen elektrischen Ofen erhitzt, und das offene Ende der Röhre in Quecksilber getaucht, um das Eindringen von Luft zu verhindern. Auf diese Weise herrschte in den Röhren stets ein Druck von einer Atmosphäre, ohne daß eine Oxydation des Pulvers durch den Luftsauerstoff zu befürchten war; das äußerst geringe Luftquantum, das sich von Anfang an in den Röhren befand, konnte vernachläßigt werden.

---

[1]) Neues Jahrbuch 1906. Bd. 2. S. 36.

Die Pulver wurden 60 Stunden lang auf etwa 600° erhitzt. Sowohl bei Pyrit als auch bei Markasit ist Schwefel abdestilliert, und zwar von ungefähr 520° an. Das dadurch teilweise gebildete SFe wurde später aus dem Pulver mit verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Der Rest des Pulvers, welches weder SFe noch freien Schwefel enthalten konnte, wurde mit 10 ccm 2prozent. Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Zum Vergleich wurden zwei frische Proben von Pyrit und Markasit auf die gleiche Weise angesetzt. Wie bei früheren Versuchen wurde das Atomverhältnis des gelösten Eisens zum gelösten Schwefel bestimmt.

Ich erhielt folgende Werte:

für den nicht erhitzten Markasit . . . . Fe : S = 1 : 1,30,
für den nicht erhitzten Pyrit . . . . . Fe : S = 1 : 1,90,
für den auf 600° erhitzten Markasit . . . Fe : S = 1 : 1,90,
für den auf 600° erhitzten Pyrit . . . . Fe : S = 1 : 1,90.

Nach 60stündigem Erhitzen auf 600° zeigte der Markasit das gleiche Verhalten wie der Pyrit.

Durch dieses Resultat ist sicher nachgewiesen, daß der Markasit sich vollkommen in Pyrit umgewandelt hatte, da er für das Verhältnis des gelösten Eisens zum oxydierten Schwefel genau denselben Wert ergibt wie dieser, während bei den nicht erhitzten Pulvern wieder genau dieselben Zahlen gefunden wurden wie früher.

Ehe ich meine Ergebnisse über die Umwandlung von Markasit in Pyrit veröffentlichen konnte, erschien eine Arbeit, auf die im Anfang schon einmal hingewiesen ist, über „Die mineralischen Eisensulfide“ von E. T. Allen, J. L. Crenshaw und John Johnston, die auf einem anderen Wege, nämlich mit Hilfe der Oxydationsmethode von Stokes, zu demselben Resultate gelangten wie ich.

Im Gegensatz zu J. Königsberger und O. Reichenheim fanden sie jedoch, daß die Umwandlung sich nicht schon bei 250—300°, sondern erst bei 450° vollzieht. Unterhalb dieser Temperatur fanden sie keine merkliche Veränderung. Da hiernach über die Umwandlungstemperatur noch keine Klarheit geschaffen war, wiederholte ich den oben besprochenen Versuch bei Temperaturen von 400° und 500° und erhielt folgendes Ergebnis:

Bei 400°:
Für Markasit . . . . . Fe : S = 1 : 1,4,
„ Pyrit . . . . . Fe : S = 1 : 1,87.
Bei 500°:
Für Markasit . . . . . Fe : S = 1 : 1,87,
„ Pyrit . . . . . Fe : S = 1 : 1,93.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß nach 45stündigem Erhitzen bei 400° noch keine Umwandlung von Markasit in Pyrit stattgefunden hat, während nach 45stündigem Erhitzen auf 500° vollkommene Umwandlung eingetreten ist. Es war dies schon an der Farbe des unzersetzten Pulvers zu erkennen. Nach dem Behandeln bei 500° sahen beide Pulver gleichmäßig gelb aus und waren nicht mehr zu unterscheiden, während nach der Behandlung bei 400° der Markasit seine ursprüngliche graue Farbe beibehalten hatte. Merkwürdigerweise behielten die Pulver bei der Destillation im Vakuum, obgleich sie bis auf nahezu 500° erhitzt worden waren, ihre ursprünglichen Farben bei, sodaß im Vakuum bei dieser Temperatur noch keine Umwandlung von Markasit in Pyrit vor sich gegangen war. Es kann demnach die Umwandlung von Markasit in Pyrit nicht als Grund dafür angesehen werden, daß die Destillation im Vakuum kein klares Ergebnis gezeitigt hat.

Von einer Umwandlung von S_2Fe in eine dritte Modifikation bei 400°, die J. Königsberger und O. Reichenheim aus ihren Versuchen angenommen haben, konnten weder Allen, Crenshaw und Johnston noch ich etwas bemerken.

II. Teil: Magnetkies.

Der Magnetkies hat wegen seiner wechselnden Zusammensetzung das Interesse der Mineralogen bis zum heutigen Tage in Anspruch genommen. Es liegt zwar ein großes Analysenmaterial vor, doch hat dasselbe nicht auf eine bestimmte Formel geführt. Die Formeln S_8Fe_7, S_9Fe_8, $S_{12}Fe_{11}$, SFe spiegeln nur eine verschwindend kleine Anzahl von Analysen wieder und entbehren deshalb jeder Wahrscheinlichkeit. Lindström[1]) hat 1875 von 30 ausgewählten Analysen das Verhältnis von Eisen zu Schwefel berechnet und gefunden, daß der Schwefelgehalt, wenn man den Eisengehalt gleich 1 setzt, zwischen 1,06 und 1,19 schwankt. Da sich inzwischen die Anzahl der Analysen ganz beträchtlich vermehrt hat, ist es der Mühe wert, das ganze Material einer erneuten Sichtung zu unterziehen, um festzustellen, ob ein bestimmter Formeltypus vielleicht vorherrscht, oder ob sich sonst ein Anhalt für die Zusammensetzung des Magnetkieses ergibt. Zu diesem Zweck habe ich für sämtliche in Hintzes Handbuch[2]) aufgeführten, sowie für die später veröffentlichten Analysen das Atomverhältnis S : Fe ermittelt. Da ein stichhaltiger Grund für die Abtrennung des sogenannten Troilits nicht vorliegt, habe ich seine Analysen denen des Magnetkieses angegliedert. Kobalt und Nickel wurden in Eisen umgerechnet.

---

[1]) Öfv. Ak. Stockh. 32 (1875) Nr. 2. S. 25.
[2]) Nr. 17. S. 653.

Von 94 Analysen wurden 11 verworfen, weil sie von stark verunreinigtem Material herrührten. In der folgenden Tabelle sind die Magnetkiese nach fallendem Schwefelgehalt geordnet.

		S	Fe	Ni	Summe	inkl.	S : Fe	
Barège, H. Pyrén	Stromeyer	43,62	56,38	—	100	—	1,35 : 1,0	S_4Fe_3
*Sierra di Deesa, Copiapo, Chile	Meunier	42,00	58,00	—	100	—	1,26 : 1,0	
Freiberg	Schulze b. Stelzner	41,67	56,74	1,10	100	0,49 Co	1,25 : 1,0	S_5Fe_4
Künstlich in einer Schwefelraffinerie von Catania	L. Bucca	41,66	58,34	—	—	—	1,25 : 1,0	
Treseburg	Stromeyer	40,71	59,29	—	100	—	1,20 : 1,0	
Panulcillo	Domeyko	39,50	57,55	—	98,55	(1,5 SiO_2)	1,20 : 1,0	
Horbach	Rammelsberg	40,03	55,96	3,86	99,85	—	1,19 : 1,0	S_6Fe_5
Sion	Berthier	40,20	59,80	—	100	—	1,19 : 1,0	
Hilsen	Rammelsberg	40,27	56,57	3,16	100	—	1,19 : 1,0	
*Jeliza	Meunier	39,99	58,94	0,42	99,35	—	1,18 : 1,0	
*Toluca, Mexiko	Meunier	40,03	59,01	0,14	99,18	(Spur Cu)	1,18 : 1,0	
Fahlun	Plattner	40,05	60,29	—	100,34	—	1,17 : 1,0	
Auerbach	Petersen	39,90	59,39	0,06	99,52	(0,17 Ti)	1,17 : 1,0	S_7Fe_6
Treseburg	Rammelsberg	39,75	59,23	—	98,98	—	1,17 : 1,0	
Tammela	Lindström	39,74	59,14	0,09	99,54	(0,12 Cu 8,45 SiO_2)	1,17 : 1,0	
Conghonas do Campo	Plattner	40,25	60,20	—	100,45	—	1,16 : 1,0	
Fahlun	Akerman	39,84	60,29	—	190,13	—	1,15 : 1,0	
Freiberg	Schulze bei Stelzner	39,68	59,91	0,61	100,32	0,12 Co	1,15 : 1,0	
Fridigo, Massa	Funaro	39,65	58,18	2,17	100	—	1,15 : 1,0	
Bodenmais	Habermehl	39,48	60,61	—	100,09	—	1,15 : 1,0	
*Santa Maria de los Charcas, Mexiko	Meunier	39,21	56,29	3,10	98,60	—	1,15 : 1,0	
New-York	Hahn	39,41	58,31	2,28	100	—	1,14 : 1,0	
Harzburg	Rammelsberg	39,17	60,83	—	100	—	1,14 : 1,0	S_8Fe_7
Trumbull, Conn.	Derselbe	39,06	60,94	—	100	—	1,14 : 1,0	
Kragerö	Lindström	38,77	59,15	0,51	99,65	1,22 SiO_2	1,14 : 1,0	
Freiberg	Schulze bei Stelzner	37,77	57,85	0,56	96,18	—	1,14 : 1,0	
Borév	Nyiredy	37,66	57,63	—	99,76	4,42 SiO_2	1,14 : 1,0	
Rodna	Derselbe	37,42	57,30	—	99,64	4,92 SiO_2	1,14 : 1,0	
Oravicza	Derselbe	36,48	55,92	—	99,65	7,25 SiO_2	1,14 : 1,0	
Piemont	Toumaire	35,50	54,40	0,20	100	9,90 SiO_2	1,14 : 1,0	
*Danville, Alabama	Smith	39,56	61,11	—	100,67	—	1,13 : 1,0	S_9Fe_8

*) Die mit einem Stern versehenen Analysen stammen von Troilit resp. Magnetkies aus Meteoriten.

Die Analysen sind mit abgerundetem Atomgewicht und mittels Rechenschiebers ausgerechnet.

		S	Fe	Ni	Summe	inkl.	S : Fe	
Künstl. Magnetkies	Doelter	39,47	61,11	—	100,58	—	1,13 : 1,0	
Bernkastel	Baumert	39,40	61,00	—	100,40	—	1,13 : 1,0	
Bodenmais	Rammelsberg	39,34	60,66	—	100	—	1,13 : 1,0	
Künstl. Magnetkies	Doelter	39,21	60,98	—	100,19	—	1,13 : 1,0	
Mount Timbertop Howqua	Wood bei Ulrich	39,16	60,47	—	99,92	0,29 Rückstd.	1,13 : 1,0	
Künstl. Magnetkies	Doelter	39,10	60,76	—	98,86	—	1,13 : 1,0	$S_9 Fe_8$
Kongsberg	Lindström	38,89	60,20	—	100,07	0,98 SiO_2	1,13 : 1,0	
Sion	Berthier	39	61	—	100	—	1,12 : 1,0	
Sudbury, Ont	Mackenzie bei Dana	38,91	56,39	4,66	99,96	—	1,12 : 1,0	
Freiberg	Lindström	38,88	60,18	—	99,93	0,57 SiO_2; 0,30 $CaCO_3$	1,12 : 1,0	
Bodenmais	Rose	38,78	60,52	—	100,12	0,82 SiO_2	1,12 : 1,0	
Schneeberg	Doelter	39,10	61,77	—	100,87	Spur Co	1,11 : 1,0	
Geppersdorf	Schuhmacher	38,87	61,13	—	100	—	1,11 : 1,0	
Bodenmais	v. Leuchtenberg	38,80	61,11	—	99,91	—	1,11 : 1,0	$S_{10} Fe_9$
Miggiandone bei Pallanza	Bodewig	38,75	60,59	—	99,97	0,63 Co	1,11 : 1,0	
Fiemore, Schottl.	Heddle	38,54	60,30	—	100,53	0,15 SiO_2; 1,54 $CaCO_3$	1,11 : 1,0	
Bodenmais	Grf. Schaffgotsch	38,83	61,17	—	100	—	1,10 : 1,0	
Frumbull Conn.	Rammelsberg	38,78	61,22	—	100	—	1,10 : 1,0	
Xalostoc	Derselbe	38,75	61,25	—	100	—	1,10 : 1,0	$S_{11} Fe$
Xalostoc	Derselbe	38,64	61,36	—	100	—	1,10 : 1,0	
Künstl. Magnetkies	Doelter	38,49	61,01	—	99,50	—	1,10 : 1,0	
Utö	Lindström	38,22	60,83	—	100,02	0,97 SiO_2	1,10 : 1,0	
Gap Mine, Pa	Rammelsberg	38,59	55,82	5,59	100	—	1,09 : 1,0	
Schreiberhau	Bodewig	38,56	61,33	—	100,18	0,29 Co	1,09 : 1,0	
Bodenmais	Derselbe	38,45	61,53	—	99,98	—	1,09 : 1,0	
Adolfsgrufva, Jemtl.	Lindström	37,77	60,08	0,04	99,80	1,91 SiO_2	1,09 : 1,0	
Monroe, Conn.	Mackenzie bei Dana	38,22	61,65	—	99,87	—	1,08 : 1,0	$S_{12} Fe$
Bodenmais	Thiel	38,15	61,59	—	99,74	0,0042 Ag	1,08 : 1,0	
Borév	Pálfy	38,08	62,04	—	100,12	—	1,07 : 1,0	
Vester Silfberget	Nilsson	37,76	61,60	—	99,36	—	1,07 : 1,0	
Rajputana	Middleton	37,73	62,27	—	100	—	1,05 : 1,0	
Brasilien	Berthier	37,38	62,62	—	100	—	1,04 : 1,0	
Künstl. Magnetkies	Lorenz	37,00	62,90	—	99,90	—	1,04 : 1,0	
*Nenntmannsdorf	Geinitz	37,36	63,82	—	101,18	—	1,02 : 1,0	
Sohland	Schiffner	36,4	56,0	6% Ni + Co	98,5	0,1 Cu; Spur Ag	1,02 : 1,0	
Taoetsch	Gutknecht bei Kenngott	36,35	63,15	—	99,50	—	1,01 : 1,0	S Fe
*Knoxville-Tazewell Tenn.	Smith	35,67	62,38	0,32	99,01	Spur Cu; 0,56 SiO_2	1,0 : 1,0	
*VocaMuerta, Sierra de Chaco, Chile	Domeyko	36,66	63,34	—	100	—	1,0 : 1,0	

		S	Fe	Ni	Summe	inkl.	S : Fe	
*CosbysCreek,Tenn.	Rammelsberg	36,64	61,80	1,56	100	—	1,0 : 1,0	
*Qvifak, Grönland	Nauckhoff	36,56	57,91	5,53	100	—	1,0 : 1,0	
*Cranbourne, Vikt.	Flight	36,33	63,61	—	100,02	0,08 Cu	1,0 : 1,0	
*Jeliza, Serbien	Losanitsch	36,29	63,41	—	99,70	—	1,0 : 1,0	
*CosbysCreek,Tenn.	Smith	36,28	63,80	—	100,08	—	1,0 : 1,0	
*CosbysCreek,Tenn.	Derselbe	36,21	63,48	—	99,69	—	1,0 : 1,0	
*Sarbanovac, Serb.	Losanitsch	36,16	63,84	Spur	100	—	1,0 : 1,0	
Garpenberg	v. Ehrenheim	32,05	57,54	—	92,59	3,00 SiO_2	1,0 : 1,0	
*Seeläsgen	Rammelsberg	35,91	63,35	—	99,26	—	1,0 : 1,01	
*Rowton, England	Flight	36,07	63,93	—	100	—	1,0 : 1,02	S Fe
*Beaconsfield, Vikt.	Cohen	36,07	58,07	4,34	100	1,52 Co	1,0 : 1,02	
*BearCreek, Color.	Smith	36,05	63,53	0,42	100	—	1,0 : 1,02	
*Sikkensaare, Esthl.	Schilling	35,68	64,19	0,13	100	—	1,0 : 1,02	
*Seeläsgen	Rammelsberg	35,68	62,24	1,90	100	0,18 P	1,0 : 1,02	
*CosbysCreek,Tenn.	Smith	35,05	62,21	0,16	99,49	0,56 Co; 0,21 SiO_2	1,0 : 1,02	
*CosbysCreek,Tenn.	Rammelsberg	35,39	62,65	1,96	100	—	1,0 : 1,04	
*Rittersgrün	Winkler	35,27	63,00	1,02	99,96	0,67 SiO_2	1,0 : 1,04	
*Bemdegó, Brasilien	Derby	34,72	65,28	Spur	100	—	1,0 : 1,08	$S_{10}Fe_{11}$

In der Zusammenstellung fällt auf, daß die terrestrischen Magnetkiese sämtlich über die Formel SFe einen Überschuß von Schwefel aufweisen, während das Eisensulfid der Meteoriten fast durchweg der Formel SFe entspricht. Von 25 Analysen fallen nur 5 heraus, unter denen sich drei von Meunier ausgeführte befinden. Cohen[1]) beanstandet dieselben mit Recht, weil ihre Resultate von denjenigen aller übrigen Autoren abweichen, und weil die gefundene Zusammensetzung nicht mit den ermittelten spezifischen Gewichten übereinstimmt. Der Grund für die verschiedene Zusammensetzung des irdischen Schwefeleisens und desjenigen der Meteoriten kann möglicherweise in der hohen Temperatur zu suchen sein, welcher die Meteoriten bei ihrem Eintritt in die Atmosphäre ausgesetzt waren; der Überschuß an Schwefel wäre dann beim Erglühen der Meteorite ausgetrieben worden. Von den Magnetkiesanalysen führt eine ganze Reihe annähernd auf die Formel S_9Fe_8 und S_8Fe_7, doch darf hieraus nicht auf die Richtigkeit derselben geschlossen werden, weil, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, die Abweichungen für eine so komplizierte Molekel zu große sind. Es bleibt also die Tatsache bestehen, daß die Magnetkiesanalysen nicht auf eine rationelle Formel führen.

Ich selbst verwandte zu meinen Untersuchungen ein kristallinisch-blättriges, ganz homogen aussehendes Stück Magnetkies von Bodenmais, dessen Analyse die folgenden Ergebnisse lieferte:

[1]) Meteoritenkunde. Stuttgart 1894. Bd. 1. S. 198.

Fe = 60,48 %
S = 38,00 %
unlöslicher Rückstand = 1,03 %
99,51 %.

Zum Lösen des Magnetkieses war rauchende Salpetersäure verwandt worden. Der unlösliche Rückstand bestand teils aus Quarz, teils aus einem schwarzen, stark magnetischen Pulver, in welchem Eisen nachgewiesen werden konnte; wahrscheinlich war es Magneteisen Fe_3O_4.

Nach Abzug dieses Rückstandes und Umrechnung der gefundenen Werte ergibt sich:

Fe = 61,42 %
S = 38,58 %
100,00 %.

S : Fe = 1,20 : 1,10. Die Formel wäre demnach $S_{12}Fe_{11}$. Der Formel SFe entsprechen nur 35,1 % S, sodaß 3,5 % S im Überschuß vorhanden sind.

Für die Zusammensetzung des Magnetkieses liegen nun folgende Möglichkeiten vor. Er kann bestehen:

1. aus SFe und höheren Sulfiden, von denen eine ganze Reihe bekannt ist,
2. aus niederen und höheren Sulfiden und
3. aus SFe und Schwefel.

Um auf analytischem Wege Anhaltspunkte für das Vorhandensein von niederen Sulfiden zu gewinnen, wurde der Magnetkies mit Salzsäure gelöst.

Bei Anwesenheit von höheren Sulfiden findet die Einwirkung folgendermaßen statt:

$$S_2R + 2\,Cl\,H = S + Cl_2\,R + S\,H_2.$$

Das Verhältnis des gelösten Metalls zu dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs müßte genau 1 : 1 sein, außerdem müßte sich Schwefel abscheiden.

Bei Anwesenheit von niederen Sulfiden würde die Einwirkung der Salzsäure auf diese folgendermaßen vor sich gehen:

$$SR_2 + 4\,Cl\,H = SH_2 + 2\,H + 2\,Cl_2\,R$$

Das Verhältnis des gelösten Metalls zum Schwefel des Schwefelwasserstoffs dürfte nicht 1 : 1 sein. Außerdem würde neben Schwefelwasserstoff auch noch Wasserstoff gebildet werden.

Das Auflösen des Magnetkieses geschah im Erlenmeyerkolben mit Salzsäure unter Luftabschluß. In der Kälte dauert es sehr lange, ehe die Schwefelwasserstoffentwicklung einsetzt, doch färbt sich die Lösung

gelb, weil an der Oberfläche des Magnetkieses Spuren von Eisenhydroxyd sitzen, welche in der Salzsäure zu Cl_3Fe gelöst werden. Der sich später beim Erwärmen entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde zur Absorption in Kupferchlorürlösung geleitet.

Um allen Schwefelwasserstoff quantitativ auszutreiben, wurde die Lösung bis fast zum Sieden erhitzt und zu gleicher Zeit ein schwacher Kohlendioxydstrom durchgeleitet. Das in der Vorlage gebildete Kupfersulfid wurde durch einen Goochtiegel abfiltriert, alsdann mit rauchender Salpetersäure als SO_4Cu wieder in Lösung gebracht und darin die Schwefelsäure als SO_4Ba bestimmt.

Es waren 33,60 % S als SH_2 übergegangen. Der im Erlenmeyerkolben verbliebene Rückstand wurde durch ein enges Kaliglasrohr, in dem sich ein Asbeststopfen befand, abfiltriert. Ich fand im Filtrat 59,14 % gelöstes Eisen, welches zur Bildung von SFe 33,80 % Schwefel erfordert.

Der Versuch ergab also für das gelöste Eisen und den im Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefel fast genau das Verhältnis 1 : 1. Niedere Sulfide sind demnach nicht vorhanden, dagegen können höhere anwesend sein.

Um den auf dem Asbeststopfen befindlichen schwarzen Rückstand auf freien Schwefel und in Salzsäure unlösliche Sulfide zu untersuchen, wurde er mit dem Filtrierröhrchen in ein etwas weiteres, an einem Ende geschlossenes Kaliglasrohr gebracht, welches an eine Beutellsche Quecksilberluftpumpe angeschlossen wurde.

Nachdem auf Kathodenvakuum ausgepumpt war, wurde der Rückstand mit einem elektrischen Ofen auf 60—70° erhitzt. Bei dieser Temperatur gingen 4,07 % Schwefel über. Bei einem nochmaligen Anschmelzen und abermaligem Erhitzen zeigte sich, daß schon vorher aller Schwefel quantitativ sublimiert war. Der im Rückstand enthaltene freie Schwefel betrug mithin 4,07 %.

Der nach der ersten Destillation verbleibende Rückstand wurde nun langsam auf 600° erhitzt, um festzustellen, ob noch unzersetztes Erz oder Pyrit vorhanden wäre. Weder bei der Zersetzungstemperatur des Pyrits noch bei der des Magnetkieses ging Schwefel über. Der Rückstand wurde nun so gut wie möglich aus dem Röhrchen herausgebracht und mit dem Magneten ausgezogen. Es konnten auf diese Weise 0,1 % eines schwarzen Pulvers isoliert werden, welches wahrscheinlich aus Magneteisen Fe_3O_4 bestand.

Der Rest bestand teils aus Quarz, teils aus kleinen metallisch silberweißen Blättchen. Diese wurden mechanisch von einander getrennt und alsdann gewogen.

Es waren

1,63 % SiO_2,
1,00 % jener metallischen Partikelchen.

Die Untersuchung ergab also insgesamt:

Fe =	59,14 %
S =	33,60 %
überschüssiger Schwefel =	4,07 %
SiO_2 =	1,63 %
schwarzes, magnetisches Pulver, wahrscheinlich Fe_3O_4 =	0,10 %
unbekannte, metallglänzende Partikelchen (vielleicht Eisenglanz Fe_2O_3) =	1,00 %
	99,54 %.

Der Rest von 0,46 % bestand wahrscheinlich aus dem Pulver, das von dem Asbest nicht mehr abzutrennen war. -

Es kam nun darauf an, zu untersuchen, woraus jene unbekannten, metallischen Blättchen bestanden, welche das Aussehen von Eisenglanz oder Molybdänglanz besaßen. Zur chemischen Untersuchung war die Menge derselben zu gering. Aus diesem Grunde wurde auf einer rauhen Porzellanplatte zuerst ein Strich jener Substanz hergestellt, der schwärzlich grün aussah und auf Molybdänglanz hinwies. Die Mineralblättchen waren weich und ließen sich auf der Platte leicht zerreiben. Es gelang mir jedoch nie auf chemischem Wege mit diesen Blättchen nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure eine sichere Molybdänreaktion zu erhalten. Dagegen zeigte es sich bald, daß das in dem Mineral enthaltene Metall Eisen sei. Bei der später zu besprechenden Destillation des Magnetkiespulvers im Vakuum entstand bei höherer Temperatur am Anfange des Rohres ein schwarzer Ring, der sich bei der Prüfung mit ClONa als Arsen erwies. Vielleicht stammt dasselbe aus diesen metallischen Blättchen, sodaß eine Eisenarsenverbindung vorläge, doch halte ich auch Eisenglanz nicht für ausgeschlossen. Hieraus erklärt sich die verschiedene Menge des überschüssigen Schwefels im Aufschluß mit Salpetersäure und dem mit Salzsäure. Bei ersterem gehen die metallischen Blättchen mit in Lösung und erhöhen den Eisenwert, wodurch der Wert des überschüssigen Schwefels erniedrigt wird, beim Aufschluß mit Salzsäure ist dies nicht der Fall. Dadurch wäre es zu erklären, daß in der 1. Analyse nur 3,5 % überschüssiger Schwefel vorhanden waren und im salzsauren Aufschluß 4,0 % gefunden wurden. Man ersieht hieraus, wie selbst ein scheinbar vollkommen homogener Magnetkies verhältnismäßig stark verunreinigt ist.

In letzter Zeit hat Max Leo[1]) den Magnetkies untersucht. Er hatte durch Vorversuche festgestellt, daß sich Pyrit durch Kaliumbromatlösung sehr langsam kupferrot färbt. Der von ihm als Fe_2O_3 gedeutete Niederschlag läßt sich leicht wegwischen und dann kommt die ursprüngliche Naturfarbe des Minerals wieder zum Vorschein. Er fand weiter, daß der Magnetkies mit Kaliumbromatlösung sehr rasch braun wird. Doch blieben gelbe Stellen erhalten, die Leo für beigemengten Pyrit hielt. Dieser findet sich nach seinen Untersuchungen teils in Reihen zwischen den Lamellen des Magnetkieses eingelagert, teils in kleinen Knötchen und in Spalten. An einem Magnetkieskristall von Wakefield in Kanada der Münchener Staatssammlung konnte Leo makroskopisch Pyriteinschlüsse wahrnehmen. Aus diesen Tatsachen schloß er, daß Groth mit seiner Vermutung Recht behalten dürfte, daß der Überschuß an Schwefel einer Beimengung von Pyrit zuzuschreiben sei.

Ich selbst habe Leo's Versuche wiederholt, doch bin ich zu sicheren Resultaten nicht gelangt. Ich konnte zwar auch gelbe, nicht angefärbte Stellen beobachten, doch hielt ich mich nicht für berechtigt, dieselben als Pyrit anzusprechen. Ich hatte ähnliche Erscheinungen auch beobachtet, wenn ich Magnetkies in kalter, sehr verdünnter Salzsäure liegen ließ, doch gingen bei Verstärken der Säure diese Stellen ebenso leicht in Lösung wie andere. Die richtige Deutung der durch Anfärben erhaltenen Resultate dürfte in vielen Fällen recht schwierig sein.

Gegen die Ansicht Leos, daß der Magnetkies mit Pyrit gemengt sei, sprechen die Versuche Habermehls.[2]) Derselbe hatte fein gepulverten Magnetkies von Bodenmais mit einem Hufeisenmagneten in Fraktionen getrennt, die er dann der Analyse unterwarf. Sie zeigten in der Zusammensetzung keine Unterschiede. Bei der Anwesenheit von Pyrit hätten die weniger magnetischen Anteile mehr Schwefel als die übrigen enthalten müssen.

Ich wiederholte diesen Versuch Habermehls mit einem Magnetkies von Bodenmais. Der Magnet wurde mit dem Pulver nicht in Berührung gebracht, sondern in einiger Entfernung darüber hinweggeführt. Die angezogenen Partikelchen wurden gesammelt und später analysiert. Der Aufschluß wurde mit rauchender Salpetersäure vorgenommen.

Die Analyse ergab:

Fe =	60,78 %
S =	38,00 %
unlösl. Rückstand =	1,38 %
	100,16 %.

[1]) Die Anlauffarben. Eine neue Methode zur Untersuchung opaker Erze. Dresden 1911. S. 31.

[2]) Ber. Oberh. Ges. f. Natur u. Heilkunde. 18, 583. Gießen 1879.

Es zeigt sich, daß nur der Wert für den unlöslichen Rückstand, der hier nicht aus SiO_2, sondern nur aus Fe_3O_4 besteht, gestiegen ist, während doch bei Gegenwart von unmagnetischem Pyrit eine Anreicherung von Eisen hätte stattfinden müssen.

Ein einfaches Mittel, um die Anwesenheit von mechanisch beigemengtem Pyrit einwandsfrei nachzuweisen, bietet die Destillation im Vakuum.

Wenn wirklich, wie Leo annimmt, dem Magnetkies Pyrit „mechanisch beigemengt" ist, so muß dieser bei derselben Temperatur und unter genau denselben Bedingungen Schwefel abgeben wie der Pyrit allein. Die Anordnung sowohl wie die Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie bei der Destillation von Markasit und Pyrit. Erst nachdem auf Kathodenvakuum ausgepumpt war, wurde mit dem Erhitzen begonnen. Bei 60—70° erschien ein Anflug von Schwefel. Da die Zersetzungstemperaturen für Pyrit und Magnetkies viel höher liegen, so kann dieser Schwefel nicht aus dem unzersetzten Mineral stammen. Es handelt sich hier vielmehr um freien Schwefel, der sich durch Oxydation des Erzes an der Luft gebildet hatte. Es stimmt dies mit Bodewigs[1]) Befund überein. Dieser hat nachgewiesen, daß im Magnetkies von Bodenmaiß Schwefel enthalten ist, der sich bei der Anwendung größerer Mengen Substanz durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff gewichtsanalytisch bestimmen läßt. So fand er bei Anwendung von circa 10 g Substanz 0,01—0,0213 g Schwefel. Alsdann wurde die Temperatur langsam gesteigert. Von 380° an tritt Gasentwickelung auf, wie am Spektralrohr zu erkennen war. Erst bei 540—550° begann Schwefel zu sublimieren, nachdem die Temperatur mehrere Stunden innegehalten worden war. Im ganzen waren 1,4 % übergegangen. Da kein Destillat mehr nach längerem Erhitzen bei dieser Temperatur erscheint, wurde die Temperatur wiederum gesteigert. Nur sehr langsam nach tagelangem Erhitzen erscheint bei 650° ein dunkles Destillat, in dem sich nur Schwefel nachweisen ließ. Um den gesamten überschüssigen Schwefel auszutreiben, würde man auf diese Weise bei 650° wochenlang destillieren müssen. Eine weitere Temperaturerhöhung vorzunehmen war bei meiner Versuchsanordnung unmöglich, da die Kaliglasröhren, in denen die Versuche vorgenommen wurden, dies nicht mehr ausgehalten hätten. Da es hauptsächlich auf die Temperaturbestimmung ankam, bei der der überschüssige Schwefel überging, wurde der Versuch abgebrochen. Der Schwefel aus Pyrit sublimiert bei 420°, während derjenige aus dem Magnetkies erst bei 540° zu destillieren beginnt. Dadurch ist als sicher nachgewiesen, daß der Überschuß an Schwefel im Magnetkies mechanisch

[1]) Groth, Zeitschrift für Kristallographie, 1883. VII. S. 174.

beigemengten Pyrit nicht entstammen kann. Ich wiederholte diesen Versuch außer mit meinem Bodenmaißer Magnetkies mit einem solchen von Teichengraben bei Kalwang in Steiermark und einem anderen von Morro Velho aus Minas Geraës in Brasilien und zwar mit demselben Erfolg. Auch bei diesen beginnt der Schwefel erst bei einer Temperatur, die 100° über der Zersetzungstemperatur des Pyrits liegt, überzugehen.

Da hiernach feststeht, daß der Magnetkies kein mechanisches Gemenge von SFe und Pyrit ist, so bleibt nur noch die Möglichkeit übrig, daß er eine feste Lösung von Schwefel oder von schwefelreicheren Eisenverbindungen wie Pyrit, S_3Fe_2 oder S_4Fe_3 mit SFe darstellt. Die erste Ansicht wird von Allen, Crenshaw und Johnston[1]) vertreten. Die genannten Forscher haben künstlichen Magnetkies durch Erhitzen von Pyrit oder Markasit im Schwefelwasserstoffstrome dargestellt, wobei sich ergab, daß je nach der angewendeten Temperatur schwefelreichere oder schwefelärmere Magnetkiese entstanden. Dieselben Resultate erhielten sie, wenn sie von Eisen und Schwefel ausgingen.

Der Schwefelüberschuß schwankte zwischen

0,41 % S bei einer Temperatur von 1300°,
6,04 % S bei einer Temperatur von 600°.

Die Dichte nahm mit steigendem Schwefelgehalt ab und zwar betrug dieselbe

bei 0,41 % Schwefelüberschuß 4,755 (berechnet bei 4°),
bei 6,04 % " 4,520 (" " 4°).

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß Allen, Crenshaw und Johnston bei einer Temperatur von 1300° noch einen Schwefelüberschuß von 2 % finden. Diese Beobachtung spricht meines Erachtens gegen die Annahme gelösten Schwefels. Daß bei 1300° in einem Schmelzfluß bei gewöhnlichem Druck noch eine immerhin beträchtliche Menge gelösten Schwefels verbleiben kann, erscheint recht unwahrscheinlich. Auch die von mir ausgeführte Vakuumdestillation des Magnetkieses gibt keine Anhaltspunkte für die Annahme gelösten Schwefels.

Freier ungebundener Schwefel sublimiert ziemlich schnell bei 50—60°, während der überschüssige Schwefel des Magnetkieses erst bei 540—550° überzugehen anfängt, einer Temperatur, die noch über 100° höher liegt als diejenige, bei der der chemisch gebundene Schwefel aus dem Pyrit sublimiert. Wenn auch durch den Vorgang der Auflösung die Verdampfungstemperatur erhöht werden dürfte, so ist doch nicht anzunehmen, daß eine Temperaturerhöhung von 500° eintritt. Aus dieser

[1]) Die mineralischen Eisensulfide. Zeitschrift für anorg. Chemie. 1911. Band 76. S. 201.

hohen Verdampfungstemperatur könnte man vielmehr schließen, daß im Magnetkies eine feste Lösung einer der oben erwähnten schwefelreicheren Eisenverbindungen in SFe vorliege. Bedenkt man ferner, daß sich feste Lösungen meist nur von sehr ähnlichen Stoffen bilden, so erscheint es von vornherein wahrscheinlicher, daß sich eine Lösung zwischen zwei Sulfiden bildet, als daß eine solche von Schwefel mit einem Sulfide entsteht.

Das ganze, außerordentlich umfangreiche Beobachtungsmaterial von Allen, Crenshaw und Johnston beweist nur, daß der Magnetkies eine feste Lösung darstellt. Es lassen sich ihre sämtlichen Resultate ebenso ungezwungen durch die Annahme eines gelösten höheren Sulfids als durch die Anwesenheit gelösten Schwefels erklären.

Nach den Resultaten der Vakuumdestillation ist die Möglichkeit, daß der Magnetkies Pyrit in fester Lösung enthält, nicht von der Hand zu weisen. Befremdend ist allerdings die Löslichkeit des Magnetkieses in Salzsäure. Da der Pyrit in derselben fast unlöslich ist, so muß man erwarten, daß beim Lösen des Magnetkieses im Rückstand der Pyrit übrig bleiben müßte. Die Untersuchung des Rückstandes durch die Destillation im Vakuum hat jedoch ergeben, daß Pyrit nicht vorhanden ist. Ob dieses Argument genügt, um die Gegenwart gelösten Pyrits auszuschließen, möchte ich bezweifeln, denn es ist möglich, daß die Löslichkeit in Salzsäure bei der feinen Verteilung, die in einer festen Lösung angenommen werden muß, eine viel größere ist.

Ein ernsterer Einwurf, der gegen die Annahme gelösten Pyrits zu erheben ist, ist der, daß die Dichte des Magnetkieses bei zunehmendem Pyritgehalt steigen müßte, weil der Pyrit spezifisch schwerer ist als der Magnetkies. Allen, Crenshaw und Johnston haben an ihren künstlich hergestellten Magnetkiesen das Gegenteil konstatiert. Beweisend ist zwar die abnehmende Dichte bei steigendem Schwefelgehalt nicht, denn es ist möglich, daß die Lösung des Pyrits mit einer so beträchtlichen Ausdehnung verbunden ist, daß hierdurch die Dichte herabgedrückt werden könnte.[1])

Da die mittlere Dichte des Troilits 4,81, die des Pyrits 5,05 beträgt, läßt sich für eine Lösung beider die Dichte berechnen, wenn wir annehmen, daß keine Volumenveränderung eintritt. Der von Allen,

---

[1]) Ein Beispiel dafür bringt neuerdings A. L. Hyde, Journ. American. Chem. Soc. 34, 1507. Ref. Chem. Zentralblatt 1913, I, 241. p = Nitrotoluol (D = 1,2856) ergibt in Lösung von CS_2 (spez. Gew. 1,2660) eine starke Verminderung des spez. Gewichtes und zwar ungefähr proportional dem Prozentgehalt der Lösung an p — Nitrotoluol. Bei 25,5 % D = 1,2370; bei 97,3 % D = 1,2035. Bedeutet a den Prozentgehalt an Nitrotoluol, so gilt s = 1,2660 — 0,0013 a. Es handelt sich hierbei um keine chemische Reaktion, sondern um eine einfache Lösung.

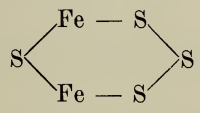
Crenshaw und Johnston dargestellte Magnetkies mit einem Schwefelüberschuß von 6,04 % würde, unter der Voraussetzung, daß der überschüssige Schwefel in Form von Pyrit vorhanden ist, folgende Zusammensetzung haben:

$$SFe = 77{,}5\ \%,$$
$$S_2Fe = 22{,}5\ \%.$$

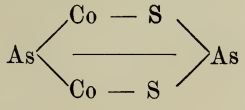
Berechnet man die Dichte der Mischung aus den angegebenen Dichten von Pyrit und Troilit, so findet man 4,87, während die beobachtete 4,52 betrug. Die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Dichte beträgt mithin mehr als drei Einheiten der ersten Dezimale. Diese große Verminderung der Dichte läßt die Gegenwart von gelöstem Pyrit nicht als wahrscheinlich erscheinen. Ungezwungener ließe sich das Abnehmen der Dichte des Magnetkieses mit zunehmendem Schwefelüberschuß durch die Lösung eines höheren Sulfids mit geringerer Dichte als die des Troilits erklären. Es käme hierfür z. B. das von Rammelsberg[1]) dargestellte Sulfid S_3Fe_2 in Frage, dessen Dichte 4,41 beträgt, doch sind auch andere Sulfide nicht ausgeschlossen.

Ergebnisse:

1. Für Pyrit ist die Formel S_2Fe mindestens zu verdoppeln.
2. Als Konstitutionsformel für den Pyrit ergibt sich

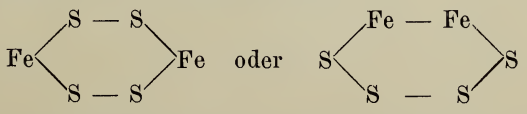


Wegen der Isomorphie von Pyrit und Glanzkobalt ist die bereits von A. Beutell als wahrscheinlichste bezeichnete Konstitutionsformel für letzteren:



nunmehr sichergestellt.

3. Die Konstitution des Markasits ist:



4. Die von J. Königsberger und O. Reichenheim und später von Allen, Crenshaw und Johnston erkannte Umwandlung von Markasit in Pyrit bei höherer Temperatur ist durch meine Versuche bestätigt

[1]) Gmelin-Kraut (1897) III 1. S. 329.

worden. Die Umwandlungstemperatur liegt nach meinen Versuchen und übereinstimmend mit den von Allen, Crenshaw und Johnston zwischen 400° und 500°.

5. Der terrestrische Magnetkies entspricht keiner bestimmten chemischen Formel.
6. Die aus Meteoriten stammenden entsprechen in ihrer großen Mehrzahl der Form SFe; wahrscheinlich haben sie ihren Schwefelüberschuß beim Erglühen abgegeben.
7. Mechanisch beigemengter Pyrit ist in homogen aussehendem Magnetkies nicht enthalten.
8. Der Magnetkies stellt eine feste Lösung von SFe mit einem höheren Eisensulfide dar und zwar kommen in erster Linie Sulfide mit niedriger Dichte in Frage.
9. Niedere Sulfide sind nicht anwesend.
10. Die Annahme gelösten Schwefels erscheint in hohem Grade unwahrscheinlich.

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich in Breslau).

Lebenslauf.

Am 24. Dezember 1887 wurde ich, Erich Walter Arbeiter, als Sohn des Hausbesitzers Arnold Arbeiter und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Seliger, katholischer Konfession, zu Breslau geboren.

Von Ostern 1894 bis Ostern 1905 besuchte ich die katholische Realschule zu Breslau, die ich mit dem Einjährigfreiwilligenzeugnis verließ, und bestand Ostern 1909 an der Oberrealschule zu Freiburg i./Schl. das Maturitätsexamen.

Darauf bezog ich die Universität Breslau, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, vornehmlich dem der Mineralogie und Chemie zu widmen. Seit dem 1. Oktober 1912 bin ich als Assistent am Mineralogischen Institut der hiesigen Universität tätig.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg †, Baumgartner, Beutell, Biltz, v. Braun, Buchner, H. W. Fischer, Frech, W. Herz, Hintze, Kühnemann, Lummer, Pringsheim, Sachs, Schmidt, Schnee, Supan, Volz und Waetzmann.

Allen diesen Herren schulde ich aufrichtigen Dank. Besonders ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. C. Hintze für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

3 0112 106067942